



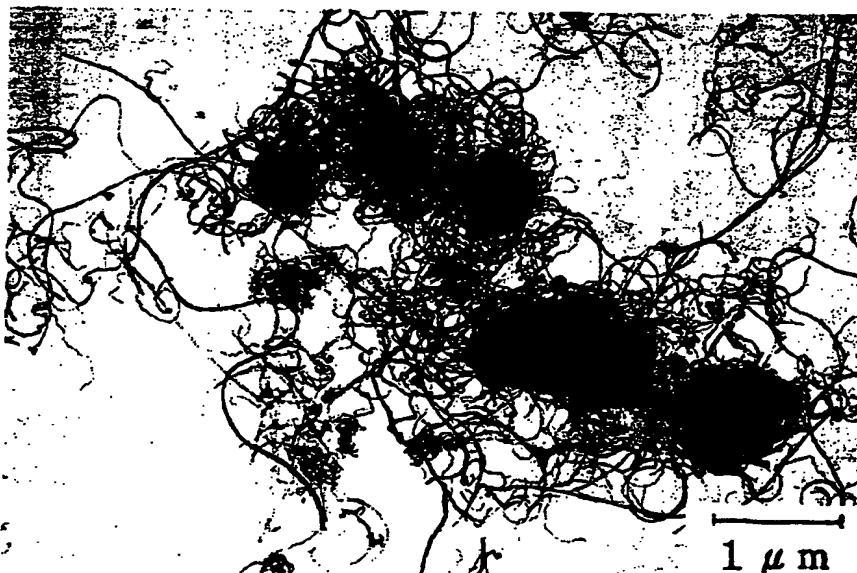
PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : <b>C08K 3/04, H01B 1/04</b>	<b>A1</b>	(11) International Publication Number: <b>WO 95/07316</b> (43) International Publication Date: <b>16 March 1995 (16.03.95)</b>
(21) International Application Number: <b>PCT/US94/10168</b> (22) International Filing Date: <b>9 September 1994 (09.09.94)</b> (30) Priority Data: <b>5/226044</b> <b>10 September 1993 (10.09.93)</b> <b>JP</b> (71) Applicant (for all designated States except US): <b>HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC. [US/US]; 38 Smith Place, Cambridge, MA 02138 (US).</b> (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): <b>IKEDA, Hiroharau [JP/JP]; 4-13-6, Narusedai, Michida-shi, Tokyo 194 (JP). OGATA, Naoya [JP/JP]; Sophia University, 7-1, Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo 102 (JP). HAUSSLEIN, Robert, W. [US/US]; 20 Slocum Road, Lexington, MA 02173 (US). MOY, David [US/US]; 21 Edward Drive, Winchester, MA 01890 (US). NIU, Chung, Ming [CN/US]; 104 Conwell Avenue, Somerville, MA 02144 (US).</b> (74) Agents: <b>EVANS, Barry et al.; Curtis, Morris &amp; Safford, P.C., 530 5th Avenue, New York, NY 10036 (US).</b>		(81) Designated States: <b>AU, BR, BY, CA, JP, KR, NZ, RU, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>  <b>Published</b> <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>

(54) Title: A RUBBER COMPOSITION CONTAINING CARBON FIBRILS AND A PNEUMATIC TIRE



## (57) Abstract

A rubber composition containing carbon fibrils in which 0.5 to 60 parts by weight of carbon fibril material comprised primarily of an aggregate of fibrils having an average particle diameter of 0.05 to 50  $\mu\text{m}$  in which fine, filiform carbon fibrils of 3.5 to 75 nm in diameter are intertwined with each other is mixed with 99.5 to 40 parts by weight of synthetic rubber and/or natural rubber and a pneumatic tire in which the surface layer is provided with this rubber composition. Vulcanized rubber of high hardness, high strength, high wear resistance and conductivity can be obtained while processing capacity is maintained. In addition, the tires can be made lighter.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102120

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C08L 21/00  
B60C 1/00  
11/00  
C08K 7/06  
C08L 7/00

識別記号  
KDW  
A 8408-3D  
B 8408-3D  
LBD

F I

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平5-226044  
(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

(71) 出願人 593169485  
ハイピリオン カタリシス インターナシ  
ヨナル インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州, ケ  
ンブリッジ, スミス プレース 38  
(72) 発明者 池田 弘治  
東京都町田市成瀬台4-13-6  
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

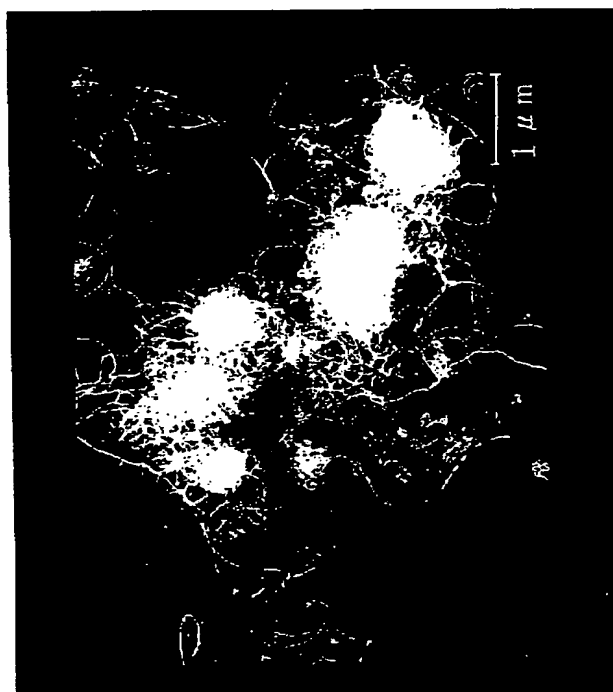
(54) 【発明の名称】 炭素フィブリル含有ゴム組成物および空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【目的】 硬度、強度に優れた炭素フィブリル含有ゴム組成物とこれを用いたタイヤの提供。

【構成】 直径3.5~75nmの微細糸状の炭素フィブリルが、互いに絡み合った、平均粒径0.05~50μmの凝集体から主としてなる炭素フィブリル材料0.5~60重量部、および合成ゴムおよび/または天然ゴム99.5~40重量部とを混合してなる炭素フィブリル含有ゴム組成物およびこのゴム組成物を表層部に備えた空気入りタイヤ。

【効果】 加工性を維持しながら、高硬度、高強度、高耐摩耗性さらに導電性がある加硫ゴムが得られる。また、タイヤの軽量化を図ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径3.5～75nmの微細糸状の炭素フィブリルが互いに絡み合った、平均粒径0.05～50μmの凝集体から主としてなる炭素フィブリル材料0.5～60重量部、および合成ゴムおよび／または天然ゴム99.5～40重量部とを混合してなる炭素フィブリル含有ゴム組成物。

【請求項2】 請求項1記載のゴム組成物をタイヤ表層部に備えた空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬度、強度に優れた新規なゴム組成物、更に詳しくは特定の炭素フィブリル材料を合成ゴムおよび／または天然ゴムに配合した炭素フィブリル含有ゴム組成物と、これを用いたタイヤに関する。

## 【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】近年、石油資源の先行不安から、自動車の燃費の大幅な改善を目的として、燃費規制値も一段と厳しくなることが予告されており、将来の厳しい規制値をクリアーするためには、従来の材料、技術を超えたものが必要となる。自動車の燃費を大幅に改善するためには、タイヤの重量そのものを軽くすることが、有力な考え方の一つである。

【0003】タイヤを構成するゴム部材に関しては、ゴム部材の比重を下げる事が考えられる。ゴムに比べて比重が約2倍と大きいカーボンブラックの使用量を大幅に減らすことは、この意味で好ましい。しかしながら、カーボン量を減らすと、硬度、引張り強度、低伸長時のモジュラスが小さく、また耐摩耗性も不十分となる。

【0004】タイヤの重量を軽くするもう一つの考え方として、タイヤのサイズを小さくすることが考えられる。しかしながら、タイヤを小さくすると、タイヤそのものの強度が保持できなくなる。カーボンブラックの使用量を増やすと、硬度は大きくなるが、強度の増加は不十分で、カーボンブラックがさらに多くなると強度はむしろ低下し、ゴム組成物の加工性も悪くなり、加硫ゴムの発熱性を高めることになる。また、ゴム組成物の比重が大きくなりタイヤの重量が増えるなどの問題がある。

【0005】従って、従来のカーボンブラックと比較して、補強性が大きく、また少量の使用で硬度や耐摩耗性が大きくなる補強材が望まれていた。最近、微細糸状の炭素フィブリルが開発され、少量の添加により、高い硬度と良好な引張強度と耐摩耗性を有するゴム組成物が得られることが見出された。しかし、このゴム組成物は、高温時の物性、特に引張り強度の低下が大きいという問題があった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】特開平2-235945号公報には、上記の課題の解決のための1つの手段とし

て、一定の炭素フィブリルを含有するゴム組成物が開示されている。当該公開特許公報においては、炭素フィブリルの凝集体の径は、0.10～0.25mmであり、それ以下では得られたゴムシートの破壊強度 $T_b$ が低下することが示されている。

【0007】しかし、本発明の発明者らは、さらに鋭意研究を重ねた結果、炭素フィブリル凝集体の平均粒径がさらに小さい場合でも、 $T_b$ ならびに $H_b$ を悪化させることなく、むしろ炭素フィブリル材料の分散性や成形物表面の外観を改善できることを見出した。さらには、ゴム組成物の導電特性をも向上させることができ、より少量の炭素フィブリル材料によって同等の抵抗値が得られることが判明した。

【0008】この検討結果を工業的に応用すべく研究を行った結果、あらゆる市販の合成ゴムおよび／または天然ゴムに対して特定の炭素フィブリル材料を適量配合したゴム組成物は、加工性にすぐれ、加硫により高硬度で引張強さおよび耐摩耗性にすぐれた加硫ゴムとなることを見出したものである。

20 【0009】すなわち、本発明の要旨は、直径3.5～75nmの微細糸状の炭素フィブリルが互いに絡み合った、平均粒径0.05～50μmの凝集体から主としてなる炭素フィブリル材料0.5～60重量部、および合成ゴムおよび／または天然ゴム99.5～40重量部とを混合してなる炭素フィブリル含有ゴム組成物、およびこのゴム組成物をタイヤ表層部に備えた空気入りタイヤにある。

30 【0010】ここでタイヤ表層部とはトレッド、サイドウォールまたは各種カバーゴムをいい、またトレッドとは複数層より成るトレッドにおいては、トレッド外層部のみならず、走行後にタイヤ表面部に露出するトレッド内層部をも含める。本発明においては、好ましくは上記ゴム組成物をトレッドに備える。

【0011】本発明の説明において「90%径」の語句を用いる。これは、次のように定義されるものである。粒径を $d$ とし、その粒径における体積分率 $V_d$ を確率変数とする分布を粒度分布 $D$ とよぶ。この粒度分布 $D$ において最小の粒径を $d_{min}$ 、最大の粒径を $d_{max}$ とすると、平均粒径 $d_m$ は次式を満足するものである。

40 【数1】

$$0.5 = \sum_{d_{min}}^{d_b} V_d \text{ または } 0.5 = \sum_{d_m}^{d_{max}} V_d$$

【0012】さらに、「90%径」 $d_{90}$ は、次の式を満足するものである。

【数2】

$$0.9 = \sum_{d_{min}}^{d_{90}} V_d$$

本発明で使用する炭素フィブリル材料は、直径3.5～75nmの微細糸状の炭素フィブリルが互いに絡み合った平均粒径が0.05～50μmの凝集体からなる。凝

集合の平均粒径は、好ましくは $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0013】本発明における凝集体の粒径分布は、次の通りである。すなわち、先に定義した90%径は、通常 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $80 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下である。また、この90%径が、平均粒径の7.5倍以下でもある。凝集体の平均粒径が $50 \mu\text{m}$ を超えると、ゴム組成物中における炭素フィブリル材料が分散不良となり、加硫物の引張強度が低下したり、成形物表面の外観が損なわれたりする。平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満のものは、製造が難しい。

【0014】炭素フィブリル材料中の凝集体の割合は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上である。炭素フィブリル凝集体を構成する炭素フィブリルは、その直径のばらつきが、好ましくはサンプル数10の平均直径の15%以内であり、アスペクト比が通常5以上、好ましくは100以上、さらに好ましくは100以上の糸状であり、かつ、通常、その芯部が中空であるチューブ状ものである。

【0015】さらに、この炭素フィブリルは、フィブリル軸に平行な複数の黒鉛質層を有し、好ましくは連続的な熱炭素被覆を持たないものである。この熱炭素被覆で覆われた表面積の割合は、通常50%以下、好ましくは25%以下、さらに好ましくは5%以下である。

【0016】炭素フィブリルはその表面を変性したものも使用できる。例えば、酸化などの化学反応や、エポキシ樹脂などのポリマーによるコーティングなどの手段により変性することができる。

【0017】本発明で用いる炭素フィブリルは、X線光電子分光法による $\text{C}_{1s}$ と $\text{O}_{1s}$ の相対比( $\text{C}_{1s}/\text{O}_{1s}$ )が $92/8 \sim 98/2$ の範囲内にある部分酸化炭素フィブリルが好ましい。 $92/8$ より小さいとゴムへの分散が不十分のため、加硫ゴムの引張り強度が低下し、一方 $98/2$ より大では高温維持後の引張り強度が低下する。このようなゴム組成物は、自動車用、特に乗用車用タイヤに好適である。

【0018】本発明の組成物中における炭素フィブリル材料の割合は、 $0.5 \sim 60$ 重量%、好ましくは $1 \sim 50$ 重量%、特に好ましくは $5 \sim 40$ 重量%である。タイヤに用いる場合は、炭素フィブリル材料の割合は、 $15 \sim 60$ 重量%、好ましくは $20 \sim 50$ 重量%である。 $0.5$ 重量%未満では炭素フィブリル材料による効果が表われない。 $60$ 重量%を越えると、組成物の加工性が著しく悪くなり、組成物の加硫物の硬度が大きくなりすぎる欠点が生じる。

【0019】本発明で使用する炭素フィブリルは、特許出願公表平2-503334号公報にその製造方法が記載されているが、具体例を次に記す。垂直式管状反応器において、自重または不活性ガスなどのガス噴射によ

って炭素フィブリルを製造する。反応温度は $550 \sim 1200^\circ\text{C}$ である。触媒粒子は、前駆的化合物、例えばフェロセンの分解によって反応器中で形成されてよい。反応器には、触媒粒子を受けとめる石英ウールの内部プラグと反応器の温度をモニターする熱電対とを備えた石英管を備える。さらに、触媒、反応ガス、及びアルゴンといったパージガスを夫々導入する入口ポート及び反応器のガス抜き用出口ポートを備える。

【0020】適当な炭素含有ガスは、飽和炭化水素類、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン及びシクロヘキサン、不飽和炭化水素類、例えばエチレン、プロピレン、ベンゼン及びトルエン、酸素含有炭化水素類、例えばアセトン、メタノール及びテトラヒドロフラン、並びに一酸化炭素である。好ましいガスは、エチレン及びプロパンである。好ましくは水素ガスを添加する。典型的には、炭素含有ガス対水素ガスの比は、 $1:20 \sim 20:1$ の範囲である。好ましい触媒は、蒸着アルミナに付着させた鉄、モリブデン-鉄、クロム-鉄、セリウム-鉄及びマンガン-鉄粒子である。

【0021】フィブリルを成長させるために、反応管を $550 \sim 1200^\circ\text{C}$ に加熱し、同時に例えばアルゴンでパージする。反応管が所定温度に達すると、水素流及び炭素含有ガス流の導入を開始する。1インチの長さの反応管について、約 $100$ ミリリットル/分の水素流量及び約 $200$ ミリリットル/分の炭素含有ガス流量が適当である。反応管を上記流量の反応ガスで5分間以上パージした後、触媒を石英ウールプラグに落とす。次に反応ガスを反応器内全体において、触媒と（典型的には $0.5 \sim 1$ 時間）反応させる。反応時間が終了すると、反応ガス流を停止し、炭素非含有ガス、例えばアルゴンをパージして反応器を室温まで冷却し、反応管からフィブリルを回収する。フィブリルの収率は触媒の鉄含量の30倍以上である。

【0022】本発明で用いる炭素フィブリル材料は、前記のようにして製造した炭素フィブリルをそのまま、あるいは多くの場合、粉碎して、所定のサイズに調製して得る。粉碎の手段としては、例えば、気流式粉碎机（ジェットミル）または、衝撃式粉碎机がある。これらの粉碎机は、連続運転が可能であり、ボールミル、振動ミル、などと比較して単位時間あたりの処理量も大きいいため、粉碎コストを低く抑えることができる。さらに、分級機構を粉碎机内に設けたり、サイクロンなどの分級機をライン中に設けると、粒度分布の狭い均一な炭素フィブリル凝集体を得ることができるので好ましい。

【0023】本発明において使用される部分酸化炭素フィブリルは、炭素フィブリルを原料にして、その表面を酸化することによって製造することができる。酸化方法としては、空気、酸素、オゾン、水蒸気、プラズマなどの酸化性ガスを常温または高温で気相酸化することにより、また濃硝酸、過マンガン酸カリ、重クロム酸カリ、

次亜塩素酸ナトリウムなどで液相酸化することにより製造することができる。環境汚染防止の観点から、工業的には酸化性ガスによる気相酸化が好ましく、炭素フィブリル製造プロセスに酸化処理プロセスを組合せて製造することができる。これらの酸化処理は、原料の炭素フィブリルを先に粉砕してから行なうこともできる。

【0024】図1に、本発明で用いる炭素フィブリル材料の一例を示す。黒い影となっている部分が上述のようにして得た炭素フィブリル凝集体であり、線状に見えるのが炭素フィブリル自体である。

【0025】本発明で用いる合成ゴムには、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、ブタジエン-スチレン共重合ゴム、ブタジエン-アクリロニトリル共重合ゴム、ポリクロロブレンゴム、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム、エチレン・アクリル共重合ゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ハロゲン化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ホスファゼンゴムが挙げられる。

【0026】また、上記ゴムに無水マレイン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびそのエステル類、各種ビニル化合物、アセナフチレン誘導体などを付加した変性物、上記ゴム中で重合体主鎖中に不飽和基を有するゴムを水素添加した変性物も挙げられる。

【0027】タイヤに用いる場合、ジエン系重合体、すなわちポリブタジエンゴム、ブタジエン-スチレン共重合ゴム、ポリイソブレンゴムが好適に使用できる。かかるブタジエン系化合物の(共)重合体中のブタジエン部のビニル含有量は15%以上、好ましくは20%以上、さらに好ましくは30%以上である。また製造上および効果の面から90%以下が好ましい。15%未満であるとウェットスキッド特性、転がり摩擦抵抗特性を同時に改良することが困難となる。即ち、ウェットスキッド特性を改良しようとするとき転がり摩擦抵抗特性が劣り、また転がり摩擦抵抗特性を改良しようとするときウェットスキッド特性が劣る。上記のブタジエン系(共)重合体は、好ましくはガラス転移温度( $T_g$ )が $-70^{\circ}\text{C}$ 以上、更に好ましくは $-60^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、効果の面から $-30^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。ガラス転移温度が該温度より低いとウェットスキッド特性が劣り、好ましくない。なおガラス転移温度( $T_g$ )はDSCで測定した値を示し、ちなみにビニル結合含有量12%のLi系ブタジエンゴムが $-180^{\circ}\text{C}$ 、天然ゴムが $-76^{\circ}\text{C}$ 、乳重合スチレンブタジエン共重合体ゴム(SBR#1500:商品名)が $-64^{\circ}\text{C}$ である。

【0028】タイヤ用に好ましい共役ジエン系(共)重合体は、共役ジエン単独あるいは共役ジエンと他の共役

ジエン、芳香族ビニル化合物のうちの1種以上とを、炭化水素溶媒中でリチウム系開始剤を用いて溶液重合を行った後、イソシアナート化合物等の反応性化合物を反応させることによって得られる。特に、スチレン含有量5重量%以上のスチレン-ブタジエン共重合体が、ウェットスキッド特性、転がり摩擦抵抗特性に優れ、かつ高い引張り強度、加工性に優れるので好ましい。上記スチレンの含有量は特に限定されていないが、50重量%以下、好ましくは45重量%以下である。

10 【0029】本発明のゴム組成物においては、ゴム工業で常用される加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、軟化剤および充填剤が適宜配合される。また、必要に応じてカーボンブラック、シリカ、ケイ藻土、粉碎石英、タルク、クレー、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ガラス粉末、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸亜鉛、酸化チタン、アルミナ、ガラス繊維、他のカーボン繊維、有機繊維などの充填剤、軟化剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤など公知の添加剤を添加することもできる。

20 【0030】これらの配合物は、ロール機、バンバリーミキサーなど常用される混練り機によって混練り後、通常の加硫ゴムの製造条件で成形、加硫される。なお、本発明の炭素フィブリル材料とゴムの混合は、ウェットマスターバッチ法によっても可能である。

【0031】

【実施例】本発明を実施例によって、さらに具体的に説明するが、いかなる意味においても、実施例によって、特許請求の範囲に記載された発明の範囲が限定されるものではない。

30 【0032】なお、炭素フィブリル凝集体の粒径の測定に際しては、まず炭素フィブリルを、界面活性剤を添加した水に加えて、超音波ホモジナイザーを用いて分散させた。その後、その炭素フィブリル分散液をレーザー回折散乱式粒度分布形を用いて分析し、凝集体の粒径を測定した。

【0033】実施例と比較例における加硫試験のための配合は、表1ないし表3のとおりである。配合における単位は、すべて重量部である。表1の配合1または配合2による配合物に、表2および表3の配合により炭素フィブリルまたはHAFカーボン(高補強性カーボンブラック)を加えた。また、ゴムの種類は表2および表3に特定する通り、SBRゴムまたはEPゴムである。

【0034】表2および表3には、その他に、炭素フィブリル材料の性質ならびに実施例と比較例の試験結果を示す。

【0035】

【表1】

	配 合 1	配 合 2
ゴム (SBR ゴムまたはEPゴム)	100	100
炭 素 フ ィ ブ リ ル	*	*
H A F カ ー ボ ン (ASTM 330)	*	*
ス テ ア リ ン 酸	2	1
亜 鉛 華	3	5
N-フェニル-N-イソプロピル-p-フェニレンジアミン	2	—
ジ フェ ニ ル グ ア ニ ジ ン	1	—
ジベンゾチアジルジスルフィド	0.6	—
N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル-スルフェナミド	—	1.5
ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィド	—	0.75
テルリウム ジエチルジチオカーバメイト	—	0.75
硫 黄	1.5	1.5

\* の箇所については表 2 および表 3 により配合する。

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5
配合のタイプ	1	1	2	2	1	1	1	1	1
炭素フィブリルの性質									
直径 (nm)	13	-	13	-	-	-	13	-	13
凝集体の平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	3.5	-	3.5	-	-	-	7.4	-	80
" 90%径 ( $\mu\text{m}$ )	8.2	-	8.2	-	-	-	34	-	240
配									
炭素フィブリル	30	-	40	-	3	-	35	-	30
抽出率 (ASTM N-330)	-	70	-	40	-	3	-	100	-
SBR ゴム	100	100	-	-	100	100	100	100	100
EPDM	-	-	100	100	-	-	-	-	-
結果の評価									
ロール加工性	良好	良好	良好	良好	普通	普通	良好	劣る	劣る
加硫物の物性									
硬度 ( $H_s$ ) (JIS-A)	83	81	93	75	56	45	88	98	79
引張強 ( $T_b$ ) ( $\text{kgf/cm}^2$ )	222	220	224	206	102	76	241	110	125
ヒコ摩耗 (指数)	100	78	-	-	56	-	-	98	-
DIN 摩耗 (mg)	118	135	-	-	-	-	85	-	134
体積固有抵抗値 ( $\Omega\text{cm}$ )	$3.0 \times 10$	$2.0 \times 10^3$	$3.1 \times 10^3$	$10^3$ 以上	$1.2 \times 10^3$	$10^3$ 以上	$1.0 \times 10^9$	$5.8 \times 10^2$	$7.5 \times 10$

[0037]

[表3]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 6	比較例 7
配合のタイプ	1	1	1	1	1
炭素フィブリルの性質					
C <sub>1s</sub> / O <sub>1s</sub>	97/3	95/5	97/3	99/1	—
直径 (nm)	12	12	12	13.5	—
凝集体の平均粒径 (μm)	2.9	2.9	2.9	3.2	—
配 合					
炭素フィブリル	30	30	40	30	—
HAFカーボン (ASTM N-330)	—	—	—	—	75
SBR ゴム	100	100	100	100	100
結果の評価					
ロール加工性	良好	良好	良好	良好	良好
加硫物の物性					
硬度 (H <sub>s</sub> ) (JIS-A)	84	85	93	83	85
100℃×48時間後	89	89	96	92	92
引張強 (T <sub>b</sub> ) (kgf/cm <sup>2</sup> )	226	225	247	223	218
100℃×48時間後	180	182	181	161	160
ピコ摩耗 (指数)	100	100	112	99	81
DIN摩耗 (mg)	116	112	84	118	133

## 【0038】実施例1

炭素フィブリル材料として、平均直径が13 nmの微細糸状、チューブ形態の、黒鉛質の炭素フィブリルが絡み合っている、平均粒径が3.5 μm、前述の90%径が8.2 μmの凝集体を使用した。これを表1の配合1および表2に記載の配合条件に従って配合した。ここでSBRゴムとして、日本合成ゴム製SBR1502を使用した。配合物をラボプラストミルおよびロールを用いて混練りした後、145℃で30分加硫し、厚さ約2 mmのゴムシートを得た。

【0039】JIS K6301で規定される加硫ゴムの引張り試験法に従って試験を行い、表2に示す硬度 (H<sub>s</sub>) および破壊強度 (T<sub>b</sub>) のデータを得た。ま

たASTM D-2228に規定されるピコ摩耗試験を行い、耐摩耗性を実施例1を100とした指数にて示した。

## 【0040】比較例1

炭素フィブリル30部の代わりにHAFカーボン (ASTM No. N-330) 70部を用いたほかは、実施例1と同様に実験した。実施例1と、比較例1とを比べると、炭素フィブリルの場合にはHAFカーボンの約半分の配合量にて同等の硬度および引張り強度を有するのが分かる。また耐摩耗性にも優れている。

## 【0041】実施例2、比較例2

表1の配合2にて、ゴムとしてEPゴム (日本合成ゴム製EP21) を用い、炭素フィブリルとHAFカーボン



は、それぞれ実施例 1、比較例 1 と同じものを用いたほかは、実施例 1 と同様に実験した。結果を表 2 に示した。EP ゴムにおいても、HAF カーボンよりも炭素フィブリルの方が硬度を高めるのにより有効なことを示している。また、体積固有抵抗値は、実施例 2 の方が約 10,000 分の 1 になっており、炭素フィブリルが導電製を高めるのにきわめて優れていることを示している。

#### 【0042】実施例 3

炭素フィブリルを 3 部としたほかは、実施例 1 と同様に実験した。

#### 【0043】比較例 3

HAF カーボンを 3 部としたほかは、比較例 1 と同様に実験した。実施例 3 と比較例 3 との対比により、炭素フィブリルは、少量でも加硫ゴムの体積固有抵抗値を著しく低下させる効果があることが分かる。

#### 【0044】実施例 4

炭素フィブリル材料として、平均直径が 13 nm の微細糸状、チューブ形態の、黒鉛質の炭素フィブリルが絡み合っている、平均粒径が 7.4  $\mu\text{m}$ 、先に定義した 90 % 径が 34  $\mu\text{m}$  の凝集体を使用した。これを表 1 の配合 1、表 2 の配合条件により、実施例 1 と同様に実験した。実施例 1 と比較して、炭素フィブリル量が 5 部増加したため硬度、引張り強さが大となり、導電性も大となった。摩耗は小となった。

#### 【0045】比較例 4

HAF カーボンを 100 部としたほかは、比較例 2 と同様に実験した。ロール加工性が悪く、引張り強さも小であった。

#### 【0046】比較例 5

炭素フィブリル材料として、平均直径 13 nm の微細糸状、チューブ形態の、黒鉛質の炭素フィブリルが絡み合っている、平均粒径が 80  $\mu\text{m}$ 、先に定義した 90 % 径が 240  $\mu\text{m}$  の凝集体を使用した。これを表 1 の配合 1 および表 2 の配合により、実施例 1 と同様に実験した。同量の炭素フィブリルを配合した実施例 1 に比較してロール加工性が劣り、引張り強さが小であった。また、導電特性についても、実施例 1 に劣った。

#### 【0047】実施例 5~7

実施例 1 の炭素フィブリルに濃硝酸を加えて加熱し、還流下で反応させ、酸化度の異なる炭素フィブリル材料を調製した。これらの形状、性質は表 3 に示した。これを表 1 の配合 1 および表 3 の配合の欄の記載に従って配合した。実施例 1 に記載の条件に従って加硫し、物性試験をした。なお、硬度と引張り強さとは、常温 (25℃) での試験のほかに、試験片を 100℃ で 48 時間保ったのち、常温にて試験した。

#### 【0048】比較例 6

炭素フィブリル材料として  $\text{C}_{15}/\text{O}_{15}$  が 99/1 のもの

を使用し、その他の条件は表 3 に記載のものであるほかは、実施例 5 と同様に実験した。

#### 【0049】比較例 7

炭素フィブリルの代わりに HAF カーボンを 75 部使ったほかは、実施例 5 と同様に実験した。実施例 5、6 と比較例 7 とを比べると、本発明の炭素フィブリルを使用した場合、高温維持後の硬度と引張り強さの変化 (劣化) が少ないことが判る。実施例 5 と比較例 7 とを比較すると、炭素フィブリルは HAF カーボンの 2/5 の配合量で同等の硬度と引張り強さを加硫ゴムに与えることが判る。

#### 【0050】

【発明の効果】 上述のように、本発明のゴム組成物は、ロール加工性が良い。さらに、SBR ゴム組成物について本発明の炭素フィブリルとカーボンブラックの効果を比較すると、炭素フィブリルは、カーボンブラックの半分弱の配合で、硬度、引張り強さ、摩耗においてほぼ同等の物性を示すことができる。また、体積固有抵抗値は、約 70 分の 1 となり、導電性の高い加硫ゴムが得られる。

【0051】 また、このような本発明のゴム組成物によれば、加工性やゴム弾性をそこなうことなく硬度の高いゴムを得ることができる。従って、長時間にわたる性能の安定性が確保できる。これは、硬度を高めるための充填剤やイオウの配合量を低減しつつ硬度を維持することが、本発明のゴム組成物により可能となるからである。

【0052】 さらに、補強のために配合されていた高補強性カーボンブラックによりゴムの発熱性が高まることをさけつつ、大型車両用のラジアルタイヤのトレッドにも使用できる十分な硬度を有するゴム組成物が得られる。

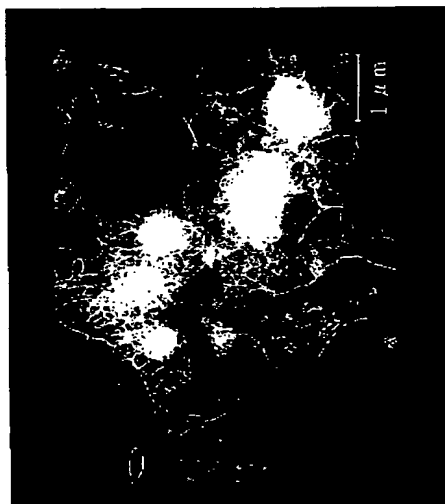
【0053】 特に、部分酸化炭素フィブリルを使用すると、通常のカーボンブラックを使用した場合に比較して、カーボン量が約 2/5 の配合でありながら、硬度、引張り強さ、耐摩耗性が同程度であるほかに、加硫ゴムの熱劣化が少ないという特徴がある。

【0054】 このように、本発明のゴム組成物は、近年ますます高まる性能要求を満たし、製品としての性能が長時間にわたり安定しているものであり、きわめて広い工業部品分野において有効に利用できるものである。例えば、自動車部品、タイヤ部品、ゴムロール、ローリング、パッド、オイルシールなどに応用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 繊維の形状であり、本発明のゴム組成物の製造に用いられる炭素フィブリル材料の TEM (Transmission Electron Microscope) 像の一例である。

【図 1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**